

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/075481 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 487/06**,  
471/16, A61K 7/13, C07D 471/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/011853

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Oktober 2004 (20.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 006 143.2 7. Februar 2004 (07.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WELLA AKTIENGESellschaft** [DE/DE];  
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPECKBACHER,  
Markus** [DE/CH]; Aumatt 18, CH-3175 Flamatt (CH).  
**BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapellacker 19,  
CH-3182 Ueberstorf (CH).

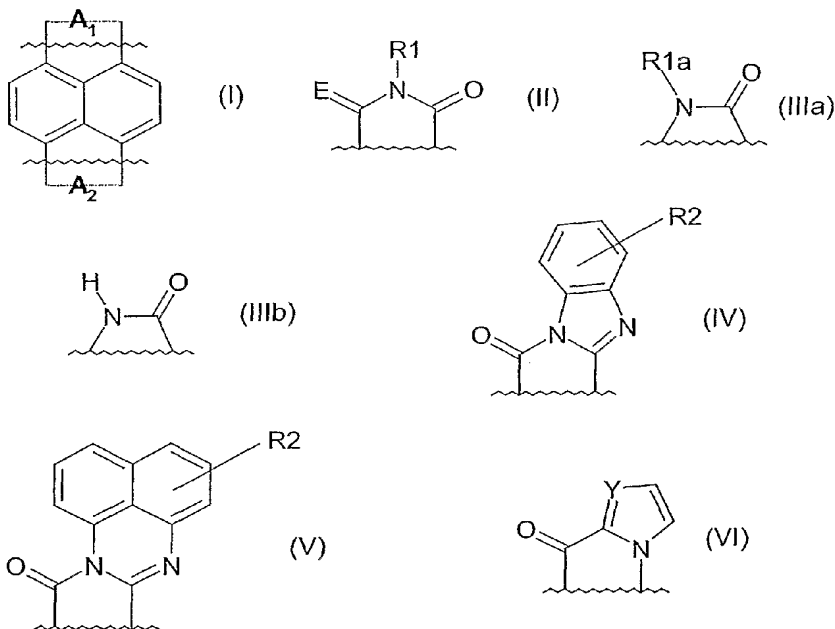
(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NOVEL NAPHTHALENE DERIVATIVES AND COLORING AGENTS CONTAINING THESE COMPOUNDS, FOR  
KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung: NEUE NAPHTHALINDERIVATE UND DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE FÄRBE MITTEL FÜR  
KERATINFASERN



(57) Abstract: The invention concerns asymmetrical naphthalene derivatives of formula (I) and to agents containing these compounds for coloring keratin fibers or to means for coloring and simultaneously lightening keratin fibers, wherein A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub>, while being different from and independent of one another, represent partial structures of formulas (II), (IIIa), (IIIb), (IV), (V) or (VI).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/075481 A1



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind unsymmetrische Naphthalinderivate der Formel (I) sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern oder Mittel zum Färben und gleichzeitigem Aufhellen von Keratinfasern, worin A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> verschieden sind und unabhängig voneinander Teilstrukturen der Formeln (II), (IIIa), (IIIb), (IV), (V) oder (VI) darstellen.

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Neue Naphthalinderivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel für Keratinfasern**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neuartige ungeladene und kationische Naphthalinderivate sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel für Keratinfasern, wie zum Beispiel menschliche Haare.

Für das Färben von Fasermaterialien, insbesondere von keratinhaltigen Fasern, z.B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, oder direktziehende Farbstoffe zur Anwendung. Bei Bedarf können dem oxidativen System oxidationsstabile, direktziehende Farbstoffe zugesetzt werden, um besondere Farbeffekte zu erzielen. Direktziehende Farbstoffe werden in geeignete Trägermassen eingearbeitet, um dann auf die Faser aufgebracht zu werden. Dieses Verfahren, allgemein als Tönung bekannt, ist einfach anzuwenden und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus, da ohne den Zusatz von Ammoniak oder Peroxid gearbeitet werden kann. Die verwendeten Farbstoffe müssen jedoch einige Anforderungen erfüllen. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität und Brillanz ermöglichen. Außerdem müssen sie eine gute Waschechtheit, Lichtecktheit, Schweißechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit, Basenechtheit und Reibeechtheit aufweisen. In jedem Fall müssen solche Haarfärbungen unter den heute üblichen Alltagsbedingungen mindestens vier bis sechs Wochen stabil bleiben.

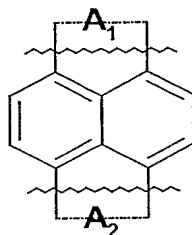
## 2

Für ein direktziehendes, nicht-oxidatives Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine Kombination von verschiedenen nicht-oxidativen Farbstoffen benötigt, um bestimmte Nuancierungen zu erreichen. Da die Auswahl an gelben, roten und blauen Farbstoffen, die alle Anforderungen hinreichend erfüllen, beschränkt ist, besteht weiterhin ein großer Bedarf an derartigen Farbstoffen. Eine weitere, sehr interessante Anwendung für direktziehende Farbstoffe, ergibt sich bei ihrer Anwendung in Mitteln zur gleichzeitigen Aufhellung und Färbung. In diesen Färbemassen, die einen höheren Gehalt an Oxidationsmitteln besitzen können, werden noch weitergehende Anforderungen an die verwendeten Farbstoffe gestellt, insbesondere im Hinblick auf eine ausreichende Beständigkeit gegenüber den eingesetzten Oxidationsmitteln.

Bisher gibt es kaum Farbstoffe, die die vorgenannten Voraussetzungen erfüllen und gleichzeitig ein zufriedenstellendes Färbeergebnis liefern. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, direktziehende Farbstoffe zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, bereitzustellen, die diesen Anforderungen genügen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte neuartige Naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I) sich als direktziehende Farbstoffe sowohl in Färbemassen ohne Oxidationsmittel als auch in aufhellenden Färbemassen mit höheren Peroxid- und/oder Persulfatanteilen eingesetzt werden können. Zudem sind die erfindungsgemäßen Farbstoffe enthaltende Färbemittel in ihren färberischen Eigenschaften üblichen Färbemitteln überlegen.

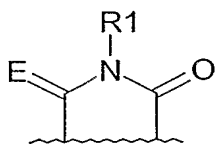
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher unsymmetrisch substituierte Naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I),



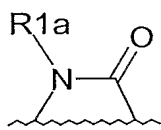
(I)

worin

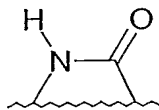
$A_1$ , und  $A_2$  verschieden sind und unabhängig voneinander, Teilstrukturen der Formeln (II), (IIIa), (IIIb) (IV), (V) oder (VI) darstellen, von denen Formeln (II), (IIIa), (IIIb), (IV) und (V) bevorzugt sind;



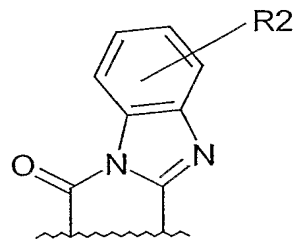
(II)



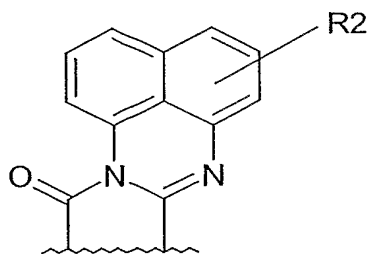
(IIIa)



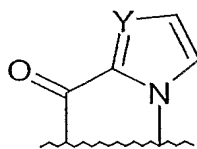
(IIIb)



(IV)



(V)



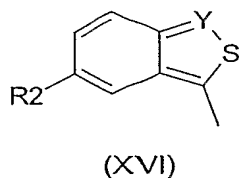
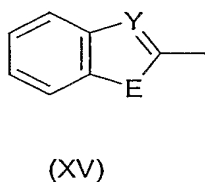
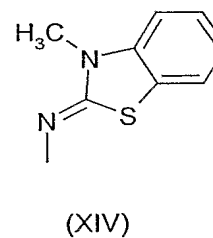
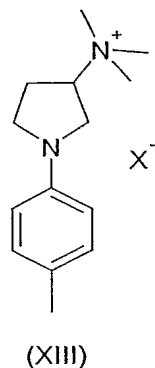
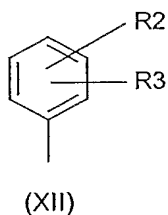
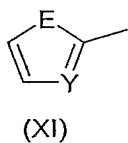
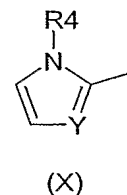
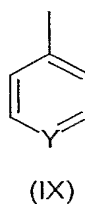
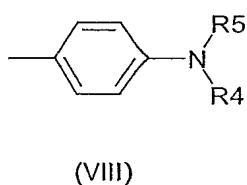
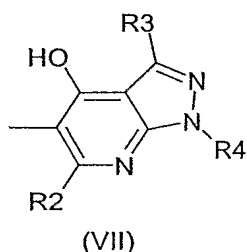
(VI)

$E$  ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom darstellt;

$Y$  für ein Stickstoffatom oder (vorzugsweise) ein quaternäres

Stickstoffatom steht, welches mit verzweigten oder linearen  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-

gruppen, verzweigten oder linearen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppen oder verzweigten oder linearen C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppen substituiert ist; **R**<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom, einen aromatischen oder heterozyklischen Rest der allgemeinen Formel (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) oder (XVI),



oder einen aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der linear oder verzweigt, unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder kationischen Resten des Typs **B**<sup>+</sup> substituiert ist, darstellt;

**R**<sub>1a</sub> die gleiche Bedeutung wie **R**<sub>1</sub> hat mit Ausnahme von Wasserstoff;

**R**<sub>2</sub> und **R**<sub>3</sub> gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-N,N-Dialkyl-

aminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-N,N-(Dihydroxyalkyl)aminogruppe, Fluor, Chlor, Brom, Jod, eine Cyanogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine tert-Butylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyloxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureamidgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureamidgruppe, eine Phenylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder eine -(L)-B<sup>+</sup>-Gruppe darstellen;

**R<sub>4</sub>** und **R<sub>5</sub>** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-N,N-Dialkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine tert-Butylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureamidgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureamidgruppe, eine Phenylgruppe oder eine -(L)-B<sup>+</sup>-Gruppe darstellen;

**L** für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe steht;

**B<sup>+</sup>** für eine aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung -vorzugsweise eine quaternäre Verbindung des N-Methylimidazols, N-Allylimidazols, 2-Ethylimidazols, 1,2-Dimethylimidazols, Pyridins, 4-Dimethylaminopyridins, Pyrimidins, Pyrazols, N-Methylpyrazols oder Chinolins-; eine nicht-aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung -insbesondere eine quaternäre Verbindung des N-Methyl-morpholins, N-Ethylmorpholins oder 1-Methylpiperidins-; eine quaternäre Alkylammoniumverbindung oder Arylammoniumverbindung der Formel NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>, wobei **R<sub>a</sub>**, **R<sub>b</sub>**, und **R<sub>c</sub>** unabhängig voneinander einen Benzylrest, einen Phenylrest oder einen

C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkylrest -insbesondere einen Methylrest, einen Ethylrest, einen Propylrest, einen Isopropylrest oder einen Butylrest- bedeuten, wobei die vorgenannten Alkylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder Aminogruppen substituiert sein können; oder eine quaternäre Phosphoniumgruppe, beispielsweise eine Tributylphosphoniumgruppe, insbesondere aber eine Trimethylammoniumgruppe oder eine Triethylammoniumgruppe, steht; und X<sup>-</sup> ein Anion, vorzugsweise ein Sulfatanion, ein Phosphatanion, ein Hydrogenphosphatanion, ein Oxalatanion, ein Formiatanion, ein Acetat-anion, ein Zitrat-anion, ein Tartratanion, ein Malonatanion, ein Pyruvat-anion, ein Chloridanion, ein Bromidanion, ein Iodidanion oder ein Methylsulfatanion darstellt, wobei das Chloridanion, das Bromidanion und das Methylsulfatanion besonders bevorzugt sind.

Ferner umfaßt die allgemeine Formel (I) auch alle möglichen E-und Z-Isomere.

Als geeignete neutrale oder kationische Naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I) können beispielsweise genannt werden: 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-[2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl]-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 3-{2-[2-(2,5-Dioxo-5,6-dihydroisoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)-5-methoxy-anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-{2-[4-(2,5-Dioxo-5,6-dihydroisoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)(ethyl)anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 1-{4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-6-methyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]isoindolo[6,7,1-def]chinolin-6-ium methylsulfat, 3-{2-[4-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]isoindolo[6,7,1-def]chinolin-1-yl)(ethyl)anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 1-{2-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-4-methoxyphenyl}-1,6-dihydro-



isoindolo[6,7,1-cde]indol-2,5-dion, 1-{4-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-1,6-dihydroisoindolo[6,7,1-cde]indol-2,5-dion, 3-{2-[1-(2-tert-Butylphenyl)-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo-[5,4,3-def]isochinolin-6-yl]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-(2-{1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-6-yl}ethyl)1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 2-(4-Morpholinyl)benzo[Imn]-perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[tert-Butyl(2-hydroxyethyl)amino]benzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[1-(Hydroxymethyl)-2-methylpropyl]benzimidazo[2,1-b]benzo[Imn][3,8]-phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzo[Imn]-perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure und 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzimidazo[2,1-b]benzo[Imn][3,8]-phenanthrolin-2(1H)-yl)benzol-sulfonsäure.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-[2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl]-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 3-{2-[2-(2,5-Dioxo-5,6-dihydroisoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)-5-methoxyanilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-{2-[4-(2,5-Dioxo-5,6-dihydroisoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)(ethyl)anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-(2-{1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-6-yl}ethyl)1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 2-(4-Morpholinyl)benzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[tert-Butyl(2-hydroxyethyl)amino]benzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[1-(Hydroxymethyl)-2-methylpropyl]benzimidazo[2,1-b]benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure und 5-Methyl-2-(1,3,6-

trioxo-3,6-dihydrobenzimidazo[2,1-b]benzo[lmn][3,8]-phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure.

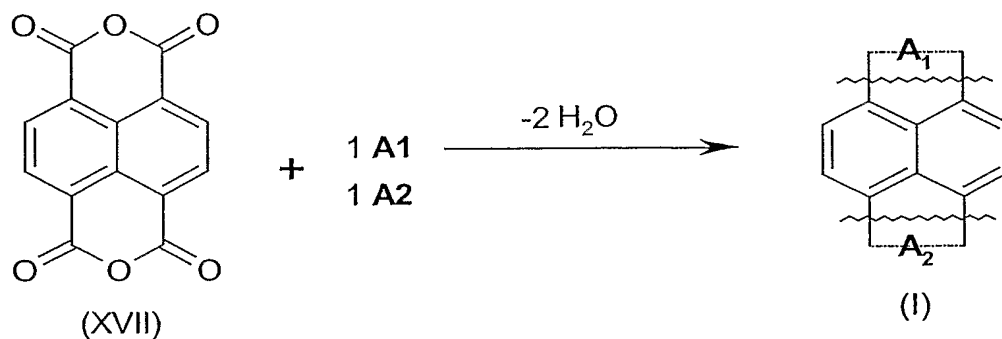
Die erfindungsgemäßen Naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I) sind durch bekannte Syntheseverfahren aus kommerziell erhältlichen oder leicht herstellbaren Komponenten zugänglich.

Als Naphthalinvorstufen können hierbei beispielsweise die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid (XVII) und 6-Brom-naphthostyryl-5-carbonsäure (XVIII).

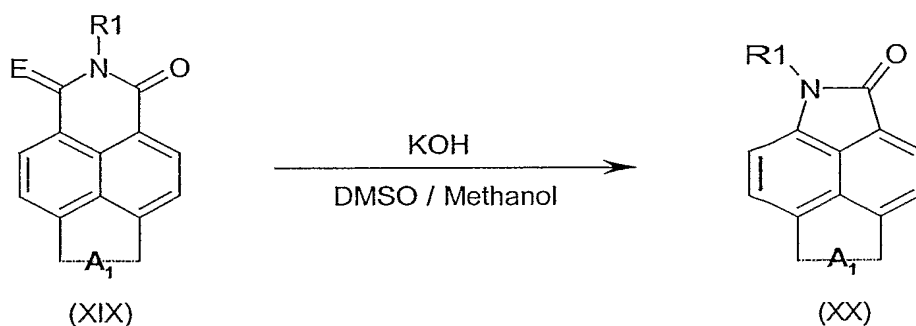
Durch Kondensationsreaktionen bei erhöhter Temperatur in geeigneten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Eisessig, DMF oder geschmolzenem Imidazol, lassen sich gemäß Schema 1 aus Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid (XVII) mit primären aliphatischen, aromatischen oder heterozyklischen Aminen sowie Hydrazonen (A1/A2) die entsprechenden unsymmetrisch substituierten Imide, Amidine oder Isoamidine herstellen.

Schema 1:



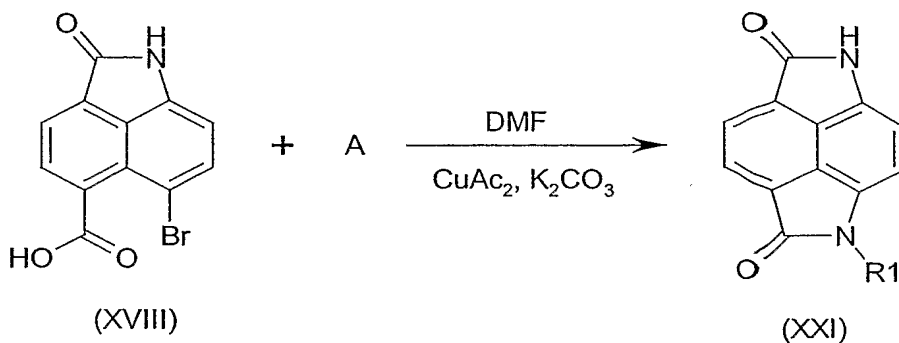
Lactame (XX) lassen sich nach H. Langhals et. al. ( *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2436-2439; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2234-2236) und EP 0 769 532 A1 durch eine Ringverengungsreaktion in einer DMSO/Methanol-Mischung unter stark alkalischen Bedingungen aus beliebigen Bisimid-Derivaten (XIX) darstellen (Schema 2).

Schema 2:



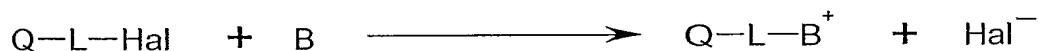
Bislactame (XXI) sind via Ullmann-Kondensation von aromatischen oder heterozyklischen Aminen bzw. p-Phenylendiaminderivaten (A) mit 6-Brom-naphthostyryl-5-carbonsäure (XVIII) nach S. S. Dalvi et. al. (*Indian Journal of Chemistry*, Vol. 24B, April **1985**, 377-382) präparativ zugänglich (Schema 3).

Schema 3:



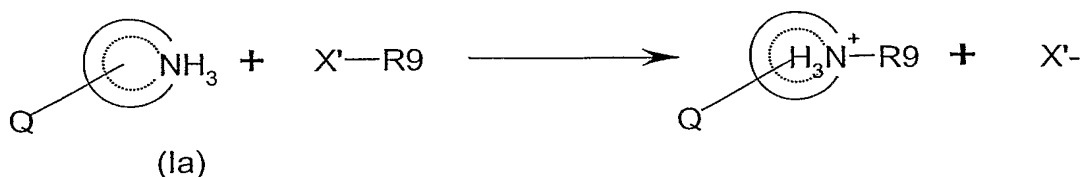
Die kationischen Vertreter sind auf einfache Weise entweder durch Einführung einer kationischen Gruppe (Schema 4) oder durch Quaternisierung von heterozyklischen Stickstoffatomen (Schema 5) darstellbar.

Schema 4:



Gemäß Schema 4 werden Verbindungen der allgemeinen Formel **Q-L-Hal**, worin die Restgruppe **Q** für ein neutrales Naphthalinderivat der Formel (I) und **L** für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkyl steht, (**Hal** bedeutet Chlor, Brom oder Jod) durch nucleophile Substitution in dipolar aprotischen Lösungsmitteln mit Verbindungen des Typs **B** umgesetzt, wobei **B** für eine aromatische, heterozyklische Verbindung -vorzugsweise ein N-Methylimidazol, N-Allylimidazol, 2-Ethylimidazol oder 1,2-Dimethyl-imidazol, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Pyrimidin, Pyrazol, N-Methyl-pyrazol oder Chinolin; oder eine nicht-aromatische heterozyklische Verbindung -insbesondere ein N-Methyl-morpholin, N-Ethylmorpholin oder 1-Methylpiperidin; oder eine Alkyl- oder Arylverbindung der Formel NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>, wobei **R<sub>a</sub>**, **R<sub>b</sub>**, und **R<sub>c</sub>** die vorstehend genannte Bedeutung haben, zum Beispiel eine Trimethylaminogruppe, eine Triethylaminogruppe oder eine Tributylaminogruppe; oder eine tertiäre phosphororganische Gruppe („tertiäres Phosphin“) steht.

Schema 5:



Gemäß Schema 5 werden heterozyklische Stickstoffatome in den entsprechenden neutralen Naphthalinderivaten der Formel (Ia) mit Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel  $\text{X}'-\text{R}_9$ , worin  $\text{X}'$  für Chlor, Brom, Jod oder Methylsulfat und  $\text{R}_9$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Hydroxyalkylgruppen oder  $\text{C}_4$ - $\text{C}_6$ -Polyhydroxyalkylgruppen steht, quaternisiert.

Die neuen Naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I) ermöglichen eine gleichmäßige, intensive und brillante Färbung von Fasern, insbesondere Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren, aber auch Wolle oder Pelzen, unter schonenden und hautverträglichen Bedingungen, wobei die Färbungen eine außerordentlich guten Stabilität gegen Licht, Schweiß und Shampooieren aufweisen. Weiterhin ist bei besonderer Anregung, beispielsweise durch UV-Licht, in bestimmten Fällen eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz der gefärbten Faser zu beobachten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher (a) ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, und (b) ein oxidationsmittelhaltiges Mittel zum gleichzeitigen Aufhellen und Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens ein Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I) enthalten.

Die Naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel (a) kann neben den Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Athrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen, alleine oder im Gemisch miteinander, enthalten, wie zum Beispiel

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol, (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Violet No. 2); 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitrodiphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol,

(HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino] - 2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)-amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol, (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid, (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 2,4-Dinitro-1-hydroxy-naphthalin; 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-

anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl)-imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 1,3-Bis-(dicyanomethylen)indan; Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)-naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), Basic Blue No. 77, 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaminium-chlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 2-((4-Aminophenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Orange No. 31), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 1,3-Dimethyl-2-((4-dimethylamino)phenyl)azo-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red No.



51), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), 1-Methyl-4-((methyl-phenylhydrazono)methyl)-pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow No. 87), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)-propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid; 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol, (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol, (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin und 2-((4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-2-methylphenyl)-azo)-5-nitro-1,3-thiazol (CI111935; Disperse Blue No. 106).

Das erfindungsgemäße Färbemittel (b), das zusätzlich Oxidationsmittel, insbesondere Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxidaddukte (z.B. Natriumpercarbonat oder Harnstoffperoxid) und/oder Persulfate (z.B. Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat oder Kaliumpersulfat) und/oder Perborate, enthält, kann neben den Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte, gegenüber Oxidationsmitteln stabile, direktfärbende Farbstoffe enthalten, wie zum Beispiel 3-(2',6'-Diaminopyridyl-3'-azo)-pyridin (= 2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin), 2-((4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino)-2-methylphenyl)azo)-5-nitro-1,3-thiazol (Disperse Blue 106), N,N-Di(2-hydroxyethyl)-3-methyl-4-((4-nitrophenyl)-azo)-anilin (Disperse Red 17, CI 11210), 3-Diethylamino-7-(4-dimethylaminophenylazo)-5-phenyl-phenaziniumchlorid (CI 11050), 4-(2-Thiazolylazo)-resorcin, 4-(((4-Phenylamino)azo)benzosulfonsäure-natriumsalz (Orange IV), 1-((3-Aminopropyl)amino)-9,10-anthracendion (HC Red No. 8), 3',3'',4,5,5',5'',6,7-Octabromphenolsulfonphtalein (Tetrabromphenol Blue), 1-((4-Amino-3,5-dimethylphenyl)-(2,6-

dichlorphenyl)methylen)-3,5-dimethyl-4-imino-2,5-cyclo-hexadien-Phosphorsäure (1:1) (Basic Blue 77), 3',3'',5',5''-Tetrabrom-m-kresolsulfonphthalein, 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-Dinatriumsalz (Acid Yellow 1, CI 10316), 4-[2'-Hydroxy-1'-naphthyl)azo]-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (Acid Orange 7, CI 15510), 3',6'-Dihydroxy-2',4',5',7'-tetraiodospiro-[isobenzo-furan-1(3H), 9'(9H)-xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (Acid Red 51, CI 45430), 6-Hydroxy-5-((2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo)-2-Naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (FD&C Red 40, CI 16035), 2,4-Dinitro-1-naphthol-Natriumsalz (Acid Yellow 24; CI 10315), 2',4',5',7'-tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxy-Spiro(isobenzofuran-1(3H), 9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (Acid Red 92; CI 45410), 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-3-methyl-benzolsulfonsäure-natriumsalz (Acid Orange 8, CI 15575), 2-Amino-1,4-naphthalindion, Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon), N-(2-Hydroxyethyl)-2-nitro-4-trifluormethyl)anilin (HC Yellow 13), N-(2-hydroxyethyl)-4-nitro-anilin und 4-Chlor-N-(2,3-dihydroxypropyl)-2-nitro-anilin.

Die vorgenannten zusätzlichen direktziehenden Farbstoffe können in dem erfindungsgemäßen Mittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann weiterhin alle für derartige Zubereitungen bekannten und üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfümöle, Komplexbildner, Wachse, Konservierungsstoffe, Verdicker, Alginat, Guar Gum, haarpflegende Substanzen, wie zum Beispiel kationische Polymere oder Lanolinderivate, oder anionische, nichtionische, amphotere oder kationische oberflächenaktive Substanzen enthalten. Vorzugsweise werden amphotere oder nichtionische

oberflächenaktive Substanzen, beispielsweise Betaintenside, Propionate und Glycinate, wie zum Beispiel Cocoamphoglycinate oder Cocoamphdiglacinate, ethoxylierte Tenside mit 1 bis 1000 Ethylenoxid-Einheiten, vorzugsweise mit 1 bis 300 Ethylenoxid-Einheiten, wie zum Beispiel Glyceridalkoxylate, beispielsweise mit 25 Ethylenoxid-Einheiten ethoxyliertes Rizinusöl, Polyglycolamide, ethoxylierte Alkohole und ethoxylierte Fettalkohole (Fettalkoholalkoxylate) und ethoxylierte Fettsäurezuckerester, insbesondere ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, eingesetzt. Die vorgenannten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die oberflächenaktiven Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, und die Pflegestoffe in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemässe Färbemittel kann, insbesondere wenn es ein Haarfärbemittel ist, in Form einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vorliegen, wobei das Haarfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparates als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates, beispielsweise in Form eines Zweikomponentenpräparates, bei dem das jeweilige Farbstoffderivat der allgemeinen Formel (I) getrennt von den übrigen Bestandteilen abgepackt wird und die Herstellung des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels erst unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der beiden Komponenten erfolgt, konfektioniert sein kann. Das Färbemittel kann, wenn die Farbstoffe zusammen mit einem Oxidationsmittel verwendet werden sollen, auch in Form eines 2-Komponentenpräparates, bei dem die eine Komponente das Oxidationsmittel und die andere Komponente die übrigen Bestandteile des Mittels enthält, konfektioniert sein, wobei das Oxidationsmittel ggfs. ebenfalls aus mehreren Komponenten (z.B. 1. Wasserstoffperoxid und 2. Persulfat) bestehen kann.

Das erfindungsgemäße Färbemittel weist einen pH von etwa 2 bis 10, vorzugsweise etwa 5 bis 10, und insbesondere einem neutralen bis basischen pH-Wert von etwa 7 bis 10, auf. Zur Einstellung des erfindungsgemäßen pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet. Als geeignete Säuren sind insbesondere  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, wie zum Beispiel Glycolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Ascorbinsäure, Gluconsäurelacton, Essigsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säure zu nennen. Als geeignete Basen sind insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkanolamine, beispielsweise Monoethanolamin oder Triethanolamin, Ammoniak, Aminomethylpropanol und Natriumhydroxid zu nennen.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Färbemittels erfolgt normalerweise indem man eine für die Färbung ausreichende Menge, in der Regel etwa 30 bis 120 Gramm, des Färbemittels (ggfs. unter Zusatz eines geeigneten Oxidationsmittels) auf die Faser aufträgt, das Färbemittel bei etwa 15 bis 45 Grad Celsius etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, einwirken läßt, die Faser sodann gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschließend trocknet.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin, sofern keine Oxidationsmittel der Färbemasse zugesetzt werden, für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkohole, beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, genannt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, genannt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in der für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 6 bis 9.

Die Anwendung des Färbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine hervorragende, gleichmäßige, intensive und äußerst dauerhafte Färbung von Keratinfasern (beispielsweise menschlichen Haaren, Wolle oder Pelzen) ohne nennenswerte Anfärbung der Haut beziehungsweise Kopfhaut, die fünf und mehr Haarwäschen ohne ein merkliches Verblassen der Haarfarbe überdauert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

## Beispiele

**Beispiel 1:** Darstellung von 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion

Stufe 1: Darstellung von 2-(2-tert-Butylphenyl)-7-(2-hydroxyethyl)-benzo[lmn]-[3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetron

3,0 g (11,19 mmol) Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid werden mit 8 g Imidazol vermengt und bei 150 °C gerührt. Zu dieser Mischung werden, jeweils abwechselnd, mit Hilfe einer Injektionsnadel langsam 2,0 g (13,24 mmol) 2-tert-Butylanilin und 0,82 g (13,43 mmol) Ethanolamin getropft. Nach 2,5 Stunden wird der Ansatz in 2N Salzsäure gegossen und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung direkt in Stufe 2 eingesetzt.

Stufe 2: Darstellung von 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion

1,7 g (3,84 mmol) 2-(2-tert-Butylphenyl)-7-(2-hydroxyethyl)benzo[lmn]-[3,8]-phenanthrolin-1,3,6,8(2H,7H)-tetron aus Stufe 1 werden in einer Mischung aus 40 ml DMSO und 20 ml Methanol gelöst. Anschließend werden 6,46 g (115,2 mmol) fein pulverisiertes Kaliumhydroxid zugegeben und der Ansatz 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die dunkelrote Lösung auf 2N Salzsäure gegossen und über Nacht stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser

gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt chromatographisch über Kieselgel mit Toluol/Ethanol 10:1 als Laufmittel.

**Ausbeute:** 0,92 g (58% der Theorie), dunkelgelbes Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/300 MHz):**  $\delta$  = 1,31 (s, 9H, tert-Butyl), 2,06 (s, 1H, OH), 3,69 (t, J=14,4 Hz, 2H, Ethyl), 4,65 (t, J=14,4 Hz, 2H, Ethyl), 6,71 (d, J=7,5 Hz, 1H, Naphthalin), 7,11 (d, J=9,3 Hz, 1H, Phenyl), 7,36-7,43 (m, 1H, Phenyl), 7,49-7,54 (m, 1H, Phenyl), 7,70 (d, J=9,3 Hz, 1H, Phenyl), 8,29 (d, J=7,2 Hz, 1H Naphthalin), 8,44 (d, J=7,2 Hz, 1H, Naphthalin), 8,91 (d, J=7,5 Hz, 1H, Naphthalin).

**Beispiel 2:** Darstellung von 3-{2-[1-(2-tert-Butylphenyl)-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo-[5,4,3-def]isochinolin-6-yl]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid

**Stufe 1:** Darstellung von 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-bromoethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion

0,92 g (2,22 mmol) 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion werden in 60 ml Chloroform gelöst und zum Sieden erhitzt. Sodann werden innerhalb 20 Minuten 15 ml (15,54 mmol) Phosphortribromid zugetropft und die Lösung 2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol als Laufmittel.

**Ausbeute:** 0,51 g (48% der Theorie), hellgelbes Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO/300 MHz):**  $\delta$  = 1,33 (s, 9H, tert-Butyl), 3,68 (t, J=14,4 Hz, 2H, Ethyl), 4,63 (t, J=14,4 Hz, 2H, Ethyl), 6,74 (d, J=7,5 Hz, 1H,

Naphthalin), 7,14 (d, J=9,3 Hz, 1H, Phenyl), 7,39-7,42 (m, 1H, Phenyl), 7,50-7,55 (m, 1H, Phenyl), 7,72 (d, J=9,3 Hz, 1H, Phenyl), 8,30 (d, J=7,2 Hz, 1H Naphthalin), 8,42 (d, J=7,2 Hz, 1H, Naphthalin), 8,89 (d, J=7,5 Hz, 1H, Naphthalin)

**Stufe 2:** Darstellung von 3-{2-[1-(2-tert-butylphenyl)-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-6-yl]-ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid

0,40 g (0,84 mmol) 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-bromoethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion aus Stufe 1 werden in 40 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 0,35 g (4,20 mmol) N-Methyl-imidazol wird der Ansatz 2 Stunden lang unter Rückfluss gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Niederschlag abfiltriert, mit Essigester gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,36 g (77% der Theorie), orange-gelbes Pulver

UV/Vis (DMSO):  $\lambda_{\max}$  = 362, 432 nm.

**Beispiel 3:** Darstellung von 2-(4-Morpholinyl)benzo[lmn]perimidino[2,1-b][3,8]-phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion

Durch Kondensation von 1,68 g (16,42 mmol) N-Amino-morpholin und 2,60 g (16,42 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin mit 4,00 g (14,92 mmol) Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid in 30 g geschmolzenem Imidazol (Synthese und Aufarbeitung analog Beispiel 1, Stufe 1) und chromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Toluol und Aceton als Laufmittel, wird das Produkt als dunkelblaues Pulver erhalten.

Ausbeute: 1,57 g (23% der Theorie), dunkelblaues Pulver

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 358, 377, 589 nm.



**Beispiel 4:** Darstellung von 2-[tert-Butyl-(2-hydroxyethyl)amino]-benzo[*lmn*]-perimidino[2,1-*b*][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion

Durch Kondensation von 1,63 g (12,30 mmol) N-tert-butyl-N-hydroxyethylhydrazin und 1,95 g (12,30 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin mit 3,00 g (11,18 mmol) Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid in 20 g geschmolzenem Imidazol (Synthese und Aufarbeitung analog Beispiel 1, Stufe 1) erhält man das Produkt als dunkelblaues Pulver. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol/Essigester als Laufmittel.

Ausbeute: 2,14 g (38% der Theorie), dunkelblaues Pulver

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = sh 365, 376, 581 nm.

**Beispiel 5:** Darstellung von 2-[1-(Hydroxymethyl)-2-methylpropyl]-benzimidazo[2,1-*b*]benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion

Durch Kondensation von 0,85 g (8,21 mmol) 2-Amino-1-hydroxy-3-methylbutan (L-Valinol) und 0,89 g (8,21 mmol) 1,2-Diaminobenzol mit 2,00 g (7,46 mmol) Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid in geschmolzenem Imidazol (Synthese und Aufarbeitung analog Beispiel 1, Stufe 1) erhält man das Produkt als dunkelgelbes Pulver. Die weitere Reinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel mit einer Methylenchlorid/Ethanol-Mischung.

Ausbeute: 1,99 g (63% der Theorie), dunkelgelbes Pulver

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 300, 312, 371, 437 nm.

**Beispiel 6:** Darstellung von 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzo-[lmn]-perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-2(1H)-yl)-benzolsulfonsäure

1,54 g (8,20 mmol) 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure und 1,30 g (8,20 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin werden mit 2,00 g (7,46 mmol) Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid in 15 g geschmolzenem Imidazol bei 170 °C zur Reaktion gebracht. Nach 3 Stunden wird die Reaktion beendet und der Ansatz auf Ethanol gegossen. Die erhaltene violette Suspension wird noch eine Stunde lang gerührt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Nach Zugabe von Kaliumacetat wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und portionsweise mit Aceton gewaschen und anschließend in wenig N,N-Dimethylacetamid aufgenommen und von überschüssigem Kaliumacetat abfiltriert. Nach Eindampfen der violetten Lösung wird das Produkt als blaues Pulver erhalten.

Ausbeute: 3,45 g (83% der Theorie), dunkelblaues Pulver

UV/Vis (DMSO):  $\lambda_{\max}$  = 362, 382, 575 nm.

**Beispiel 7:** Darstellung von 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzimidazo[2,1-b]benzo[lmn][3,8]-phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure

0,89 g (8,20 mmol) 1,2-Diaminobenzol und 1,54 g (8,20 mmol) 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure werden mit 2,00 g (7,46 mmol) Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisanhydrid in 15 g geschmolzenem Imidazol bei 170 °C zur Reaktion gebracht. Nach 4 Stunden wird der Ansatz auf Ethanol gegossen. Die erhaltene rote Suspension wird noch eine Stunde lang gerührt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Die weitere

Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 6. Das so erhaltene Rohprodukt wird anschließend einer Extraktion mit Methylenchlorid unterworfen um weitere Verunreinigungen abzutrennen. Der Extraktionsrückstand wird sodann mit wenig Aceton gewaschen und abschließend getrocknet. Man erhält das Produkt als rotes Pulver.

Ausbeute: 2,88 g (76% der Theorie), rotes Pulver

UV/Vis (DMSO):  $\lambda_{\max}$  = 361, 382, 433, 534 nm.

**Beispiel 8:           Haarfärbemittel (ohne Oxidationsmittel)**

2,5 mmol	Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I)
5,0 g	Ethanol
4,0 g	Decylpolyglucose
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 7 bis 10 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt, indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufträgt, nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C das Haar mit lauwarmen Wasser ausspült und sodann trocknet. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

**Beispiel 9:**            **Haarfärbemittel (ohne Oxidationsmittel)**

2,5 mmol	Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I)
1,3 g	Zitronensäure, wasserfrei
25,0 g	Ethanol
10,0 g	1,2-Propandiol
9,0 g	Benzylalkohol
4,0 g	Hydroxyethylcellulose
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Haarfärbung erfolgt, indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufträgt, nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C das Haar mit lauwarmen Wasser ausspült und sodann trocknet. Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

**Beispiel 10:**            **Haarfärbemittel (mit Oxidationsmittel)**

0,100 g	Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I)
1,000 g	Kaliumpersulfat
1,500 g	Ammoniumpersulfat
1,200 g	Natriumsilicat
0,625 g	Magnesiumoxid
0,250 g	Hydroxyethylcellulose
0,300 g	Seifenperlen
0,100 g	disperse Kieselsäure
0,025 g	Dinatrium-EDTA
10,000 g	Wasserstoffperoxid (12% in Wasser)

Die angegebenen Komponenten werden zu einer homogenen Masse vermischt, so dass keine Farbstoffpartikel mehr zu erkennen sind. Dann wird eine für die Haarfärbung ausreichende Menge der vorgenannten Färbemasse auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 45 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmen Wasser ausgespült und mit einem sauren Conditioner behandelt, erneut ausgespült und getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1**

<b>Beispiel-Nr.</b>	<b>Farbstoff der allgemeinen Formel (I)</b>	<b>Färbung</b>
<b>8</b>	3-{2-[1-(2-tert-Butylphenyl)-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-6-yl]-ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid	orange-rot
<b>9</b>	5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzimidazo[2,1-b]benzo[lmn][3,8]-phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure	orange
<b>10</b>	1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion	orange-gelb

**Beispiel 11:**      **Haarfärbemittel (mit Oxidationsmittel und weiterem Direktfarbstoff)**

0,100 g	1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion
0,050 g	3',3'',4,5,5',5'',6,7-Octabromphenolsulfonphthalein (Tetrabromphenol Blue)
1,000 g	Kaliumpersulfat
1,500 g	Ammoniumpersulfat
1,200 g	Natriumsilicat
0,625 g	Magnesiumoxid
0,250 g	Hydroxyethylcellulose
0,300 g	Seifenperlen
0,100 g	disperse Kieselsäure
0,025 g	Dinatrium-EDTA
10,000 g	Wasserstoffperoxid (12% in Wasser)

Die angegebenen Komponenten werden zu einer homogenen Masse vermischt, so dass keine Farbstoffpatikel mehr zu erkennen sind. Dann wird eine für die Haarfärbung ausreichende Menge der vorgenannten Färbemasse auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 45 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmen Wasser ausgespült und getrocknet. Es wird eine türkisfarbene Färbung erhalten.

**Beispiel 12:**      **Haarfärbemittel (mit Oxidationsmittel und weiterem Direktfarbstoff)**

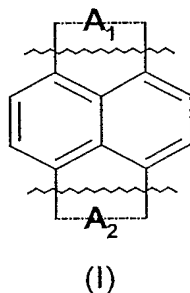
0,100 g	1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion
0,050 g	2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxy-spiro(isobenzofuran-1(3H), 9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (Acid Red 92; CI 45410)
1,000 g	Kaliumpersulfat
1,500 g	Ammoniumpersulfat
1,200 g	Natriumsilicat
0,625 g	Magnesiumoxid
0,250 g	Hydroxyethylcellulose
0,300 g	Seifenperlen
0,100 g	disperse Kieselsäure
0,025 g	Dinatrium-EDTA
10,000 g	Wasserstoffperoxid (12% in Wasser)

Die angegebenen Komponenten werden zu einer homogenen Masse vermischt, so dass keine Farbstoffpatikel mehr zu erkennen sind. Dann wird eine für die Haarfärbung ausreichende Menge der vorgenannten Färbemasse auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 45 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmen Wasser ausgespült und getrocknet. Es wird ein hellrote Färbung erhalten.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

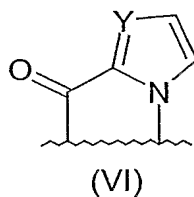
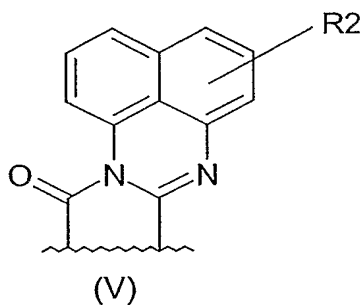
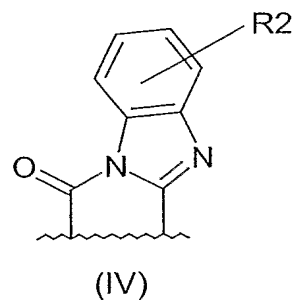
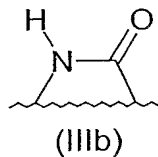
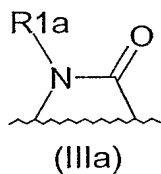
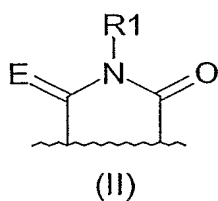
# Patentansprüche

1. Naphthalinderivate der allgemeinen Formel (I),



worin

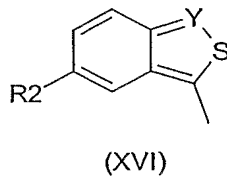
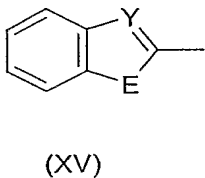
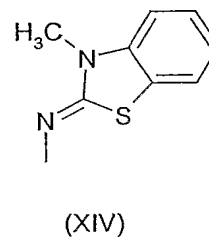
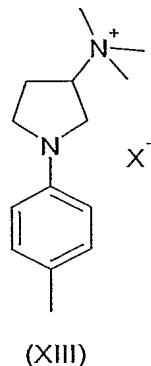
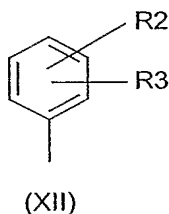
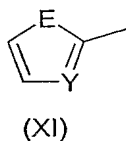
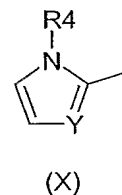
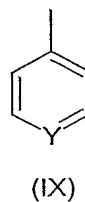
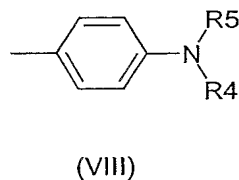
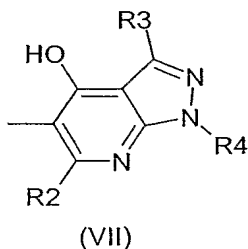
$A_1$ , und  $A_2$  verschieden sind und unabhängig voneinander, Teilstrukturen der Formeln (II), (IIIa), (IIIb) (IV), (V) oder (VI) darstellen, von denen Formeln (II), (IIIa), (IIIb), (IV) und (V) bevorzugt sind;



E ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom darstellt;



**Y** für ein Stickstoffatom oder (vorzugsweise) ein quaternäres Stickstoffatom steht, welches mit verzweigten oder linearen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, verzweigten oder linearen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppen oder verzweigten oder linearen C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Polyhydroxyalkylgruppen substituiert ist; **R<sub>1</sub>** ein Wasserstoffatom, einen aromatischen oder heterozyklischen Rest der allgemeinen Formel (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) oder (XVI),



oder einen aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der linear oder verzweigt, unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder kationischen Resten des Typs **B<sup>+</sup>** substituiert ist, darstellt;

**R<sub>1a</sub>** die gleiche Bedeutung wie **R<sub>1</sub>** hat mit Ausnahme von Wasserstoff;

**R<sub>2</sub>** und **R<sub>3</sub>** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine Aminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-N,N-Dialkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-N,N-(Dihydroxyalkyl)aminogruppe, Fluor, Chlor, Brom, Jod, eine Cyanogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine tert-Butylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkyloxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureamidgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureamidgruppe, eine Phenylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder eine -(L)-B<sup>+</sup>-Gruppe darstellen;

**R<sub>4</sub>** und **R<sub>5</sub>** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-N,N-Dialkylaminogruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcyanogruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine tert-Butylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonsäureamidgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäuregruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureestergruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonsäureamidgruppe, eine Phenylgruppe oder eine -(L)-B<sup>+</sup>-Gruppe darstellen;

**L** für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe steht;

**B<sup>+</sup>** für eine aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung; eine nicht-aromatische heterozyklische quaternäre Ammoniumverbindung; eine quaternäre Alkylammoniumverbindung oder Arylammoniumverbindung der Formel NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>, wobei **R<sub>a</sub>**, **R<sub>b</sub>**, und **R<sub>c</sub>** unabhängig voneinander einen Benzylrest, einen Phenylrest oder einen C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkylrest bedeuten, wobei die vorgenannten Alkylreste unsubstituiert oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen oder Aminogruppen substituiert sein können; oder

eine quaternäre Phosphoniumgruppe steht; und  $X^-$  ein Anion darstellt.

2. Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-[2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl]-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 3-{2-[2-(2,5-Dioxo-5,6-dihydro-isoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)-5-methoxy-anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-{2-[4-(2,5-Dioxo-5,6-dihydro-isoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)(ethyl)anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 1-{4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-6-methyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]isoindolo[6,7,1-def]chinolin-6-ium methylsulfat, 3-{2-[4-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-1H-imidazo[1,2-a]isoindolo-[6,7,1-def]chinolin-1-yl)(ethyl)anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium- bromid, 1-{2-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-4-methoxyphenyl}-1,6-dihydro-isoindolo[6,7,1-cde]indol-2,5-dion, 1-{4-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-1,6-dihydro-isoindolo[6,7,1-cde]indol-2,5-dion, 3-{2-[1-(2-tert-Butylphenyl)-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo-[5,4,3-def]isochinolin-6-yl]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-{2-[1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-6-yl]ethyl}1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 2-(4-Morpholiny)benzo[Imn]-perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[tert-Butyl(2-hydroxyethyl)amino]-benzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[1-(Hydroxymethyl)-2-methylpropyl]benzimidazo[2,1-b]benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzo-[Imn]-perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure und 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydro-benzimidazo[2,1-b]benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-2(1H)-yl)benzol-sulfonsäure.

3. Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-(2-hydroxyethyl)-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 1-(2-tert-Butylphenyl)-6-[2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl]-1H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-2,5,7(6H)-trion, 3-{2-[2-(2,5-Dioxo-5,6-dihydroisoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)-5-methoxyanilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-{2-[4-(2,5-Dioxo-5,6-dihydroisoindolo[6,7,1-cde]indol-1(2H)-yl)(ethyl)anilino]ethyl}-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 3-(2-{1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,5,7-trioxo-1,2,5,7-tetrahydro-6H-indolo[5,4,3-def]isochinolin-6-yl}ethyl)1-methyl-1H-imidazol-3-ium-bromid, 2-(4-Morpholinyl)benzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[tert-Butyl(2-hydroxyethyl)amino]benzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 2-[1-(Hydroxymethyl)-2-methylpropyl]benzimidazo[2,1-b]benzo[Imn][3,8]phenanthrolin-1,3,6(2H)-trion, 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzo[Imn]perimidino[2,1-b][3,8]phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure und 5-Methyl-2-(1,3,6-trioxo-3,6-dihydrobenzimidazo[2,1-b]benzo[Imn][3,8]-phenanthrolin-2(1H)-yl)benzolsulfonsäure.

4. Mittel zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein Oxidationsmittel enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxidaddukten, Persulfaten und Perboraten.

7. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein für kosmetische Mittel übliches natürliches oder synthetisches Polymer beziehungsweise modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es das Polymer in einer Menge von 1 bis 5 Gewichtsprozent enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es das Naphthalinderivat der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/011853

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D487/06 C07D471/16 A61K7/13 C07D471/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 769 532 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC) 23 April 1997 (1997-04-23) cited in the application page 5, line 29 - line 56; claim 1; examples 14-19	1,4-10
X	----- S.S. DALVI ET AL.: "New dyes from naphthostyryl-5-carboxylic acid" INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, SECTION B, ORGANIC CHEMISTRY INCLUDING MEDICINAL CHEMISTRY, 0376-4699, vol. 24b, no. 4, 1985, pages 377-382, XP008042514 cited in the application the whole document ----- -/--	1,4-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2005

Date of mailing of the international search report

02/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bosma, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/011853

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197432 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1974-57392V XP002316322 -& JP 48 099465 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 15 December 1973 (1973-12-15) abstract; example 16 -----	1,4-10
X	FR 1 075 110 A (SOCIETE ANONYME DE MATIERES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES FRANCOLOR) 13 October 1954 (1954-10-13) the whole document -----	1,4-10
X	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD: "cationic dyes" XP002316321 Database accession no. 1965:59473 abstract -& JP 39 027124 B1 27 November 1964 (1964-11-27) the whole document -----	1,4-10
X	WO 00/40657 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC) 13 July 2000 (2000-07-13) example 23 -----	1
X	FOMINE S ET AL: "Bisimide-lactamimide ring contraction in six-membered polyimides" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, vol. 40, no. 8, April 1999 (1999-04), pages 2051-2058, XP004151637 ISSN: 0032-3861 table 3 -----	1
X	FOMINA L ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF FULLY AROMATIC LACTAMIMIDE- CONTAINING POLYESTERS" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 200, no. 1, January 1999 (1999-01), pages 239-245, XP000801455 ISSN: 1022-1352 page 242 ----- -/--	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/011853

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FOMINE S ET AL: "Tetracarboxylic bisimide-lactam ring contraction: a route to lactamimide-containing polymers" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 39, no. 25, December 1998 (1998-12), pages 6415-6421, XP004138324 ISSN: 0032-3861 Formel 2,4 -----	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 04, 31 March 1998 (1998-03-31) -& JP 09 319110 A (KONICA CORP), 12 December 1997 (1997-12-12) abstract; table 13 -----	1
X	P. PONCE ET AL.: "Unusual behaviour of bis(w-hydroxyalkyl)-1,8,4,5-naphthalenetetracarboxylic bisimides in bisimide-lactam ring contraction: experimental and theoretical study" JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, THEOCHEM, ISSN 0166-1280, vol. 541, 2001, pages 131-139, XP008042437 ELSEVIER SCIENCE page 133 -----	1
X	P. PONCE ET AL.: "Bisimide-lactamimide ring contraction in six-membered bisimides: a theoretical study" JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, ISSN, vol. 14, 2001, pages 657-666, XP008042431 JOHN WILEY page 659 - page 660 -----	1
X	LANGHALS H ET AL: "TETRACARBOXYLIC BISIMIDE-LACTAM RING CONTRACTION: A NOVEL TYPE OF REARRANGEMENT" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 34, no. 20, 3 November 1995 (1995-11-03), pages 2234-2236, XP002023157 ISSN: 0570-0833 cited in the application the whole document -----	1
A	GB 1 337 990 A (SANDOZ LTD) 21 November 1973 (1973-11-21) the whole document -----	1-10

-/--



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/011853

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 200430  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E13, AN 2004-321465  XP002316323  -&amp; JP 2004 093791 A (CANON KK)  25 March 2004 (2004-03-25)  examples</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011853

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0769532	A	23-04-1997	CA 2187593 A1 DE 59608872 D1 EP 0769532 A1 JP 9124960 A US 5886183 A	13-04-1997 18-04-2002 23-04-1997 13-05-1997 23-03-1999
JP 48099465	A	15-12-1973	NONE	
FR 1075110	A	13-10-1954	NONE	
JP 39027124	B1		NONE	
WO 0040657	A	13-07-2000	DE 19900063 A1 AT 223462 T AU 2102400 A DE 69902818 D1 DE 69902818 T2 WO 0040657 A1 EP 1141140 A1 JP 2002534552 T TW 589350 B US 6143890 A	27-07-2000 15-09-2002 24-07-2000 10-10-2002 31-07-2003 13-07-2000 10-10-2001 15-10-2002 01-06-2004 07-11-2000
JP 09319110	A	12-12-1997	NONE	
GB 1337990	A	21-11-1973	CH 519011 A DE 2062678 A1 ES 386722 A1 FR 2074148 A5	15-02-1972 01-07-1971 16-01-1974 01-10-1971
JP 2004093791	A	25-03-2004	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/011853

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07D487/06 C07D471/16 A61K7/13 C07D471/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 769 532 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC) 23. April 1997 (1997-04-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 29 - Zeile 56; Anspruch 1; Beispiele 14-19	1,4-10
X	S. S. DALVI ET AL.: "New dyes from naphthostyryl-5-carboxylic acid" INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, SECTION B, ORGANIC CHEMISTRY INCLUDING MEDICINAL CHEMISTRY, 0376-4699, Bd. 24b, Nr. 4, 1985, Seiten 377-382, XP008042514 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,4-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bosma, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/011853

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197432 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1974-57392V XP002316322 -&amp; JP 48 099465 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 15. Dezember 1973 (1973-12-15) Zusammenfassung; Beispiel 16</p>	1,4-10
X	<p>FR 1 075 110 A (SOCIETE ANONYME DE MATIERES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES FRANCOLOR) 13. Oktober 1954 (1954-10-13) das ganze Dokument</p>	1,4-10
X	<p>DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD: "cationic dyes" XP002316321 Database accession no. 1965:59473 Zusammenfassung -&amp; JP 39 027124 B1 27. November 1964 (1964-11-27) das ganze Dokument</p>	1,4-10
X	<p>WO 00/40657 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Beispiel 23</p>	1
X	<p>FOMINE S ET AL: "Bisimide-lactamimide ring contraction in six-membered polyimides" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, Bd. 40, Nr. 8, April 1999 (1999-04), Seiten 2051-2058, XP004151637 ISSN: 0032-3861 Tabelle 3</p>	1
X	<p>FOMINA L ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF FULLY AROMATIC LACTAMIMIDE- CONTAINING POLYESTERS" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 200, Nr. 1, Januar 1999 (1999-01), Seiten 239-245, XP000801455 ISSN: 1022-1352 Seite 242</p>	1
	----- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FOMINE S ET AL: "Tetracarboxylic bisimide-lactam ring contraction: a route to lactamimide-containing polymers" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 39, Nr. 25, Dezember 1998 (1998-12), Seiten 6415-6421, XP004138324 ISSN: 0032-3861 Formel 2,4	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 04, 31. März 1998 (1998-03-31) -& JP 09 319110 A (KONICA CORP), 12. Dezember 1997 (1997-12-12) Zusammenfassung; Tabelle 13	1
X	P. PONCE ET AL.: "Unusual behaviour of bis(w-hydroxyalkyl)-1,8,4,5-naphthalenetetracarboxylic bisimides in bisimide-lactam ring contraction: experimental and theoretical study" JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, THEOCHEM, ISSN 0166-1280, Bd. 541, 2001, Seiten 131-139, XP008042437 ELSEVIER SCIENCE Seite 133	1
X	P. PONCE ET AL.: "Bisimide-lactamimide ring contraction in six-membered bisimides: a theoretical study" JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, ISSN, Bd. 14, 2001, Seiten 657-666, XP008042431 JOHN WILEY Seite 659 - Seite 660	1
X	LANGHALS H ET AL: "TETRACARBOXYLIC BISIMIDE-LACTAM RING CONTRACTION: A NOVEL TYPE OF REARRANGEMENT" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 34, Nr. 20, 3. November 1995 (1995-11-03), Seiten 2234-2236, XP002023157 ISSN: 0570-0833 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	GB 1 337 990 A (SANDOZ LTD) 21. November 1973 (1973-11-21) das ganze Dokument	1-10

-/--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/011853

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 200430  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E13, AN 2004-321465  XP002316323  -&amp; JP 2004 093791 A (CANON KK)  25. März 2004 (2004-03-25)  Beispiele</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0769532	A	23-04-1997	CA 2187593 A1 13-04-1997 DE 59608872 D1 18-04-2002 EP 0769532 A1 23-04-1997 JP 9124960 A 13-05-1997 US 5886183 A 23-03-1999
JP 48099465	A	15-12-1973	KEINE
FR 1075110	A	13-10-1954	KEINE
JP 39027124	B1		KEINE
WO 0040657	A	13-07-2000	DE 19900063 A1 27-07-2000 AT 223462 T 15-09-2002 AU 2102400 A 24-07-2000 DE 69902818 D1 10-10-2002 DE 69902818 T2 31-07-2003 WO 0040657 A1 13-07-2000 EP 1141140 A1 10-10-2001 JP 2002534552 T 15-10-2002 TW 589350 B 01-06-2004 US 6143890 A 07-11-2000
JP 09319110	A	12-12-1997	KEINE
GB 1337990	A	21-11-1973	CH 519011 A 15-02-1972 DE 2062678 A1 01-07-1971 ES 386722 A1 16-01-1974 FR 2074148 A5 01-10-1971
JP 2004093791	A	25-03-2004	KEINE